

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—83006

⑤ Int. Cl.³
C 08 F 10/00
4/02
4/64

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和58年(1983)5月18日

1 0 6

7445—4 J

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 22 頁)

⑭ オレフィンの重合方法

⑯ 発明者 柏典夫

岩国市海土路町二丁目55番18号

⑰ 特 願 昭56—181019

⑰ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社

⑱ 出 願 昭56(1981)11月13日

東京都千代田区霞が関3丁目2
番5号

⑲ 発 明 者 木岡護

大竹市御園一丁目3番6号

⑲ 代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

オレフィンの重合方法

2. 特許請求の範囲

(1)〔A〕 マグネシウム化合物(I)の炭化水素溶液

と液状のチタン化合物(II)を接触させて固
体生成物を形成させるか、或は

マグネシウム化合物(I)とチタン化合物(II)
との炭化水素溶液を形成した後、固体生
成物を形成させ、

この際、該固体生成物の形成を、モノカ
ルボン酸エステル、脂肪族カルボン酸、
酸無水物、ケトン、脂肪酸エーテル、
脂肪酸カーボネート、アルコキシ基
含有アルコール、アリーロキシ基
含有アルコール、Si—O—C結合を有
する有機ケイ素化合物及びP—O—C結
合を有する有機リン化合物より成る群
から選ばれた少なくとも一種の電子供与
体(D)の共存下に行い、且つ該固体生成

物の形成時もしくは形成後に、該固体生
成物に多価カルボン酸エステル及び／又
は多価ヒドロキシ化合物エステルを担持
させることにより得られるマグネシウム、
チタン、ハロゲン及び多価カルボン酸エ
ステル及び／又は多価ヒドロキシ化合物
エステルを必須成分としてなる固体チタ
ン触媒成分、

〔B〕 周期律表第Ⅰ族ないし第Ⅲ族金属の有
機金属化合物触媒成分、及び

〔C〕 Si—O—C又はSi—N—C結合を有す
る有機ケイ素化合物触媒成分

から形成される触媒系の存在下に、オレフ
インを重合もしくは共重合させることを特徴
とするオレフィン重合体もしくは共重合体の
製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、オレフィンの重合(以下、オレ
フィンの共重合をも包含して用いることがあ

る)によつて、オレフィン重合体(以下、オレフィン共重合体を包含して用いることがある)を製造する方法に関する。とくには、炭素数3以上の α -オレフィンの重合に適用した場合、高立体規則性重合体を高収量で得ることのできるオレフィン重合体の製造方法に関する。さらには、炭素数3以上の α -オレフィンの重合において、重合に際して水素等の分子量調節剤を用いて重合体のメルトインデックスを変えても、重合体の立体規則性の低下が少ないオレフィン重合が可能な方法に関する。また、本発明においてスラリー重合や気相重合を採用した場合に、流動性良好でしかも粒度分布の優れた顆粒状又は球状重合体の製造が可能で、更に嵩比重も優れたオレフィンの重合方法に関する。また重合時間の経過に伴う活性低下が極めて少ない利点も有するオレフィンの重合方法に関する。

更に詳しくは、本発明は

(A) マグネシウム化合物(I)の炭化水素溶液と液状のチタン化合物(II)を接触させて固体生成物

属化合物触媒成分、及び

(C) Si-O-C又はSi-N-C結合を有する有機ケイ素化合物触媒成分

から形成される触媒系の存在下に、オレフィンを重合もしくは共重合させることを特徴とするオレフィン重合体もしくは共重合体の製造方法に関する。

マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分とする固体触媒成分の製造方法についてはすでに多くの提案があり、該固体触媒成分を炭素数3以上の α -オレフィンの重合に利用するときに、高立体規則性重合体を高い触媒活性で得ることが可能であることも知られている。しかしながらその多くは、さらに活性や重合体の立体規則性などにおいて一層の改良が望まれている。

例えば重合後の後処理操作を施さずに高品質のオレフィン重合体を得るためには、立体規則性重合体の生成比率が非常に高く、しかも遷移金属当りの重合体収率が充分に大きくなくてはならない。従来諸提案の技術は、目的とする重合体の種

を形成させるか、或は

マグネシウム化合物(I)とチタン化合物(II)との炭化水素溶液を形成した後、固体生成物を形成させ、この際、該固体生成物の形成を、モノカルボン酸エステル、脂肪族カルボン酸、酸無水物、ケトン、脂肪族エーテル、脂肪族カーボネート、アルコキシ基含有アルコール、アリールオキシ基含有アルコール、Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物及びP-O-C結合を有する有機リン化合物より成る群から選ばれた少なくとも一種の電子供与体(D)の共存下に行い、且つ該固体生成物の形成時もしくは形成後に、該固体生成物に多価カルボン酸エステル及び/又は多価ヒドロキシ化合物エステルを担持させることにより得られるマグネシウム、チタン、ハロゲン及び多価カルボン酸エステル及び/又は多価ヒドロキシ化合物エステルを必須成分としてなる固体チタン触媒成分、

(B) 周期律表第I族ないし第VIII族金属の有機金

類によつては、上記観点において可成の水準にあると言えるものもあるが、成形機の発錆に係わる重合体中の残存ハロゲン含有量の点から見れば、充分な性能を有していると言えるものは数少ない。しかもその多くは、メルトインデックスの大きい重合体を製造するときには、収率や立体規則性などの少なからざる低下をひき起こすという欠点を有している。

同一出願人は、特開昭56-811号公報において、炭素数3以上の α -オレフィンの重合にとくに適し、粒径、粒度分布が均一で、流動性の良好なオレフィン重合体もしくは共重合体の製法について提案した。この提案においては、その固体チタン触媒成分の形成に際して、利用する電子供与体として多価カルボン酸エステル及び/又は多価ヒドロキシ化合物エステルの使用については全く言及されていない。更に、これらエステルと前記電子供与体(D)との併用に関しても、また更に、これらと前記(C)に特定された有機ケイ素化合物触媒成分の併用に関しても、何等言及されていない。

本発明者等は、一層改善されたオレフィンの重合方法を提供すべく研究を行つてきた。

その結果、前記チタン触媒成分(A)に特定された電子供与体(D)と多価カルボン酸エステル及び／又は多価ヒドロキシ化合物エステルの併用系のチタン触媒成分と、前記(B)及び(C)から形成される新しいタイプの触媒を用いることによつて、粒径、粒度分布、粒子形状、嵩比重などの優れた重合体が形成でき、しかも、このような優れた重合体が高い触媒性能をもつて、且つ又、重合時間の経過に伴う活性低下が極めて少ないという利益を伴つて得られることを発見した。

更に又、重合に際して、分子量調節剤たとえば水を重合系に共存させてメルトインデックスの大きい重合体を得ようとする、立体規則性が少なからず低下するという従来法における欠陥も低減され、又、少量の水素の利用でメルトインデックスの調節が可能となる利点に加えて、水素の如き分子量調節剤の利用によつて、むしろ触媒活性が向上するという予想外の利益も得られることが

グネシウム、2-エチルヘキソキシマグネシウムのよう
なアルコキシマグネシウム；ソエノキシマグネシ
ウム、ジメチルフエノキシマグネシウムのよう
なアリロキシマグネシウム；ラウリン酸マグネシ
ウム、ステアリン酸マグネシウムのようなマグネ
シウムのカルボン酸塩などを例示することができる。
また、該マグネシウム化合物は他の金属との錯化
合物、複化合物あるいは他の金属化合物との混合
物であつてもよい。さらにこれらの化合物の2種
以上の混合物であつてもよい。これらの中でとく
に好ましいマグネシウム化合物は、ハロゲン含有
マグネシウム化合物、とりわけ塩化マグネシウム、
アルコキシ塩化マグネシウム、アリロキシ塩化マ
グネシウムである。

マグネシウム化合物の炭化水素溶液を形成する
のに使用する炭化水素溶媒としては、ペンタン、
ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカ
ン、テトラデカン、灯油などの脂肪族炭化水素類
；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シク
ロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオク

わかつた。

従つて、本発明の目的は改善されたオレフィンの
重合方法を提供するにある。

本発明の上記目的及び更に多くの他の目的なら
びに利点は、以下の記載から一層明らかとなるで
あろう。

本発明において、固体チタン触媒成分(A)の調
製に用いられるマグネシウム化合物(I)は、還元能
を有しないマグネシウム化合物、すなわちマグネ
シウム-炭素結合やマグネシウム-水素結合を有
しないマグネシウム化合物が好ましく、これらは
還元能を有するマグネシウム化合物から誘導され
たものであつてもよい。

このような還元能を有しないマグネシウム化合
物としては、塩化マグネシウム、臭化マグネシウ
ム、沃化マグネシウム、弗化マグネシウムのよう
なハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネ
シウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキ
シ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オク
トキシ塩化マグネシウムのようアルコキシマグネシ
ウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチ
ルフエノキシ塩化マグネシウムのようアリロキシ
マグネシウムハライド；エトキシマグネシウム、イ
ソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、
ノオキシマグネシウム、

タン、シクロヘキセンのような脂環炭化水素類
；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼ
ン、クメン、シメンのような芳香族炭化水素類；
ジクロロエタン、ジクロロプロパン、トリクロ
ロエチレン、四塩化炭素、クロロベンゼンのよう
なハロゲン化炭化水素類などを例示することができ
る。

炭化水素溶媒に溶解したマグネシウム化合物を
得るには、それらの化合物及び溶媒の種類によつ
ても異なるが、両者を単に混合する方法、混合し
て加熱する方法、該マグネシウム化合物可溶性の
電子供与体、たとえば、アルコール、アルデヒド、
アミン、カルボン酸、エーテル、それらの任意の
混合物、更にはこれらと他の電子供与体との混合
物などを存在させ、必要に応じ加熱する方法など
を採用することができる。

例えば、ハロゲン含有マグネシウム化合物をア
ルコールを用いて炭化水素溶媒に溶解させる場合
について述べると、炭化水素溶媒の種類や使用量、
マグネシウム化合物の種類などによつても異なる

が、例えば、ハロゲン含有マグネシウム化合物1モル当り、アルコールを約1モル以上、好ましくは約1.5モル以上、とくに好ましくは2モルを超える範囲で用いられる。尚、その上限にはとくに制約はないが、経済的にはその使用量をあまり多くしない方が望ましく、マグネシウム化合物1モル当り、例えばアルコールを約40モル以下、好ましくは約20モル以下、とくに好ましくは約10モル以下とするのがよい。炭化水素として脂肪族炭化水素および又は脂環族炭化水素を使用する場合は、前記割合でアルコールを使用し、そのうちとくに炭素数6以上のアルコールを、ハロゲン含有マグネシウム化合物1モルに対し約1モル以上、好ましくは約1.5モル以上用いればアルコールの総使用量も僅かでハロゲン含有マグネシウム化合物の可溶化が可能であり、かつ活性の大きい触媒成分となるので好ましい。この場合、例えば炭素数5以下のアルコールのみを用いると、ハロゲン含有マグネシウム化合物1モルに対し、約15モル以上のアルコールが必要であり、触媒活性も上記系に及

ノール、オレイルアルコール、ステアリルアルコールのような脂肪族アルコール；シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノールのような脂環族アルコール；ベンジルアルコール、メチルベンジルアルコール、イソプロピルベンジルアルコール、 α -メチルベンジルアルコール、 α , α -ジメチルベンジルアルコールなどの芳香族アルコール；*n*-ブチルセロソルブ、1-ブトキシ-2-プロパノールなどのアルコキシ基を含んだ脂肪族アルコールなどを例示できる。他のアルコールの例としてはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、メチルカルビトールの如き炭素数5以下のアルコールを例示できる。

また、カルボン酸を使用する場合には、炭素数7以上の有機カルボン酸が好適であり、例えばカプリル酸、2-エチルヘキサノイック酸、ウンデシレニック酸、ウンデカノイック酸、ノニリック酸、オクタノイック酸などを使用することができる。

アルデヒドを使用する場合は、炭素数7以上の

ばない。一方、炭化水素として芳香族炭化水素を用いれば、アルコールの種類にかかわらず、前記のようなアルコール使用量でハロゲン含有マグネシウム化合物の可溶化は可能である。さらにチタン化合物(II)のうち、テトラアルコキシチタンのようなものを予め共存させておくと、同様に少量のアルコールで可溶化が可能となる。

ハロゲン含有マグネシウム化合物とアルコールとの接触は、炭化水素媒体中で行うのが好ましく、通常、室温以上、それらの種類によつては約65℃以上、好ましくは約80ないし300℃、一層好ましくは約100ないし約200℃の温度で行うのがよい。接触時間も適宜に選択できるが、例えば15分ないし5時間程度、より好ましくは30分ないし2時間程度の接触時間を例示できる。アルコールとして好適な炭素数6以上のアルコールとしては、例えば2-メチルペンタノール、2-エチルブタノール、*n*-ヘプタノール、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、デカノール、ドデカノール、テトラデシルアルコール、ウンデセ

アルデヒドが好適であり、例えばカプリックアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド、カプリルアルデヒド、ウンデシリックアルデヒドなどを例示できる。

またアミンを使用する場合には、炭素数6以上のものが好適であり例えばヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ウンデシルアミン、2-エチルヘキシルアミンなどを使用することができる。

又、エーテルを使用する場合には、テトラヒドロフランなどを例示することができる。

これらのカルボン酸、アルデヒド、アミンやエーテルを使用する場合の好ましい使用量および温度は、アルコールの場合について既述したのとはほぼ同様である。

本発明において、前記マグネシウム化合物(II)の炭化水素溶媒溶液はまた、前記マグネシウム化合物に変換し得る他のマグネシウム化合物又はマグネシウム金属を、前記マグネシウム化合物に変化させつつ溶解させることにより形成することも可

能である。例えば前記アルコール、アミン、アルデヒド、カルボン酸、エーテル等を溶解した炭化水素溶媒に、アルキル基、アルコキシ基、アリロキシ基、アシル基、アミノ基、水酸基等を有するマグネシウム化合物、酸化マグネシウム、マグネシウム金属などを溶解又は懸濁させ、ハロゲン化水素、ハロゲン含有ケイ素化合物、ハロゲン、ハロゲン含有アルミニウム化合物、ハロゲン含有リチウム化合物、ハロゲン含有硫黄化合物の如きハロゲン化剤でハロゲン化しつつ還元能を有しないハロゲン含有マグネシウム化合物を生成させることにより、溶解させる方法などを挙げることができる。又、グリニヤール試薬、ジアルキルマグネシウム、マグネシウムハイドライド又はこれらと他の有機金属化合物との錯化合物、例えば $M_a M_b R^1_p R^2_q X_r Y_s$ (式中、Mはアルミニウム、亜鉛、ホウ素またはベリリウム原子、 R^1, R^2 は炭化水素基、X、Yは $OR^3, OSiR^4R^5R^6, NR^7R^8, SR^9$ なる基を表わし、 $R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ は水素原子または炭化水素基、 R^9 は炭化水素基であり、

$Ti(On-C_4H_9)_2Cl_2, Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ などのジハロゲン化アルコキシチタン； $Ti(OC_2H_5)_3Cl, Ti(OC_2H_5)_3Cl, Ti(On-C_4H_9)_3Cl, Ti(OC_2H_5)_3Br$ などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン； $Ti(OCH_3)_4, Ti(OC_2H_5)_4, Ti(On-C_4H_9)_4$ などのテトラアルコキシチタン；これらの混合物あるいはこれらとアルミニウム化合物、ケイ素化合物、硫黄化合物等の他の金属化合物、ハロゲン化水素、ハロゲン等との混合物を例示することができる。これらの中で好ましいものはハロゲン含有チタン化合物、とくにテトラハロゲン化チタンであり、とくに好ましいのは四塩化チタンである。

液状状態のチタン化合物(II)は、上記チタン化合物で液状のものも単体或いはそれらの混合物であつてもよいし、あるいはチタン化合物を炭化水素等の溶媒に溶解した形であつてもよい。

本発明において、固体チタン触媒成分(A)は、マグネシウム化合物(I)の炭化水素溶液と液状のチタン化合物(II)を接触させて固体生成物を形成させ

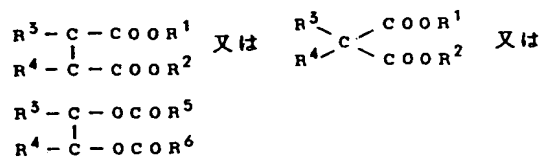
$\alpha, \beta > 0, p, q, r, s \geq 0, m$ はMの原子価、 $\beta / \alpha \geq 0.5, p+q+r+s = m\alpha + 2\beta, 0 \leq (r+s) / (\alpha + \beta) < 1.0$ の関係にある)のような還元能を有するマグネシウム化合物を、アルコール、ケトン、エステル、エーテル、酸ハライド、シラノール、シロキサン、酸素、水、アセタール、ケイ素やアルミニウムなどのアルコキシ又はアリロキシ化合物等の還元能を消滅させ得る化合物で処理し、還元能を有しないマグネシウム化合物を炭化水素溶媒に可溶化させることもできる。

本発明において、固体チタン触媒成分(A)の調製に用いられる(II)チタン化合物としては種々あるが、通常 $Ti(OR)_gX_{4-g}$ (Rは炭化水素基、Xはハロゲン、 $0 \leq g \leq 4$)で示される4価のチタン化合物が好ましい。より具体的には、 $TiCl_4, TiBr_4, TiI_4$ などのテトラハロゲン化チタン； $Ti(OCH_3)Cl_3, Ti(OC_2H_5)Cl_3, Ti(On-C_4H_9)Cl_3, Ti(OC_2H_5)Br_3, Ti(OisoC_4H_9)Br_3$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン； $Ti(OCH_3)_2Cl_2, Ti(OC_2H_5)_2Cl_2,$

るか、あるいはマグネシウム化合物(I)とチタン化合物(II)との炭化水素溶液を形成した後、固体生成物を形成させ、この際、該固体生成物の形成を前記電子供与体(D)の共存下に行い且つ(a)多価カルボン酸エステル及び／又は多価ヒドロキシ化合物エステルの共存下に固体生成物を形成させる方法、あるいは(b)固体生成物を形成させた後、多価カルボン酸エステル及び／又は多価ヒドロキシ化合物エステルを担持させる方法によつて得ることができる。そして上記(a)法又は(b)法における固体生成物形成の段階で上記特定の電子供与体(D)を共存せしめるものである。

該電子供与体(D)としては、モノカルボン酸エステル、脂肪族カルボン酸、好ましくは炭素数6以下の脂肪族カルボン酸、酸無水物、ケトン、脂肪族エーテル、脂肪族カーボネート、アルコキシ基含有アルコール、アリールオキシ基含有アルコール、 $Si-O-C$ 結合を有する有機ケイ素化合物及び $P-O-C$ 結合を有する有機リン化合物からなる群より選ばれる。

上記電子供与体(D)の具体例としては、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸iso-ブチル、酢酸tert-ブチル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、ビルビン酸エチル、ビバリン酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサノカルボン酸メチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチルなどのモノカルボン酸エステル；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸のような脂肪族カルボン酸；無水酢酸、無水マレイン酸、無水安息香酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水テトラヒドロフタル酸のような酸無水物；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブ



(ここに R^1 は置換又は非置換の炭化水素基、 R^2 、 R^5 、 R^6 は水素又は置換又は非置換の炭化水素基、 R^3 、 R^4 は、水素あるいは置換又は非置換の炭化水素基であり、好ましくはその少なくとも一方は置換又は非置換の炭化水素基である。又 R^3 と R^4 は互いに連結されていてもよい。ここに置換の炭化水素基としては、N、O、Sなどの異原子を含むもので、例えばC-O-C、COOR、COOH、OH、SO₃H、-C-N-C-、NH₂などの基を有するものである。)で表わされる骨格を有するものが例示できる。

前記多価カルボン酸エステルとして好ましいものの具体例としては、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、メチルコハク酸ジエチル、α-メチルグルタル酸ジイソブチル、メチルマロン酸ジエチル、エチルマロン酸ジエチル、イソプロピルマ

チルケトン、エチルn-ブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、シクロヘキサノン、ベンゾキノンなどのケトン；メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、エチルベンジルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、アニソールなどの脂肪族エーテル；ブチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのアルコキシ基含有アルコール、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチレンなどの脂肪族カーボネート、ケイ酸メチル、ケイ酸エチル、ジフェニルジメトキシシランのような有機ケイ素化合物；亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチルなどのP-O-C結合を有する有機リン化合物などを示すことができる。これらの化合物は、触媒調節時にその場で形成させることもできる。

チタン触媒成分中に担持させる多価カルボン酸エステル又は多価ヒドロキシ化合物エステルの好適なものは、

ロン酸ジエチル、ブチルマロン酸ジエチル、フェニルマロン酸ジエチル、ジエチルマロン酸ジエチル、ジブチルマロン酸ジエチル、マレイン酸モノオクチル、マレイン酸ジオクチル、マレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジエチル、β-メチルグルタル酸ジイソプロピル、エチルコハク酸ジアリル、フマル酸ジ-2-エチルヘキシル、イタコン酸ジエチル、シトラコン酸ジオクチルなどの脂肪族ポリカルボン酸エステル、1,2-シクロヘキサノカルボン酸ジエチル、1,2-シクロヘキサノカルボン酸ジイソブチル、テトラヒドロフタル酸ジエチル、ナジック酸ジエチルのような脂環族ポリカルボン酸エステル、フタル酸モノエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸メチルエチル、フタル酸モノイソブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸エチルイソブチル、フタル酸ジn-プロピル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジn-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジn-ヘブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタ

ル酸ジノオクチル、フタル酸ジネオペンチル、フタル酸ジデシル、フタル酸ベンジルブチル、フタル酸ジブエニル、ナフタリンジカルボン酸ジエチル、ナフタリンジカルボン酸ジブチル、トリメリット酸トリエチル、トリメリット酸ジブチルなどの芳香族ポリカルボン酸エステル、3,4-フランジカルボン酸などの異節環ポリカルボン酸エステルなどを挙げる事ができる。

また多価ヒドロキシ化合物エステルとして好ましいものの具体例としては、1,2-ジアセトキシベンゼン、1-メチル-2,3-ジアセトキシベンゼン、2,3-ジアセトキシナフタリンなどを挙げる事ができる。

チタン触媒成分中に担持させる多価カルボン酸エステルの他の例としては、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジイソブチル、セバシン酸ジイソプロピル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジノオクチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシルなどの長鎖ジカルボン酸のエステル類をあげることができる。

0.01ないし約1.0モル、とくに約0.1ないし約0.50モルの割合で用いるのが好ましい。そして固体生成物中に担持されるこれらエステルと電子供与体(D)の比率を、例えば前者1モルに対し、後者を約0.01ないし約2.0モル、とくに約0.1ないし約1.0モルとなるように、両者の使用比率を定めるのが好ましい。

マグネシウム化合物(I)の炭化水素溶液と液状のチタン化合物(II)の混合物から、マグネシウム及びチタンを含有する固体生成物を形成させるには、両液状物の反応による手段が好ましい。その際、チタン化合物としてハロゲン含有化合物を使用するとともに固体生成物を形成させるに十分な量で用いて用いるのが好ましい。チタン化合物(II)の使用量は、その種類、接触条件や電子供与体(D)その他の使用量によっても異なるが、マグネシウム化合物(I)1モルに対し、約1モル以上、通常約2ないし約200モル、とくに約3ないし約100モルとするのが好ましい。

これら多価カルボン酸エステル又は多価ヒドロキシ化合物エステルを担持させるに際し、必ずしも出発原料としてこれらを使用する必要はなく、チタン触媒成分の調製の過程でこれらに変化せしめうる化合物を用いて該調製の段階でこれら化合物に変換せしめてもよい。

前記(a)法又は(b)法において、固体生成物を形成させる段階で存在させる電子供与体(D)の量は、マグネシウム化合物(I)1モルに対し、例えば約0.01ないし約1.0モル、とくに約0.05ないし0.5モルの範囲とすることが望ましい。このような使用量の選択によつて固体生成物の粒度を調節することが可能である。

電子供与体(D)の種類によつても異なるが、この量が多すぎると、固体生成物へ多く担持されすぎて悪影響を及ぼす場合があり得るので上記例示範囲量で適宜に選択するのが好ましい。

(a)法によつて固体生成物を多価カルボン酸エステル及び/又は多価ヒドロキシ化合物エステルの共存下に形成させる場合、これらエステルは、マグネシウム化合物(I)1モルに対し、例えば約

上記のような単なる接触によつて固体生成物が生じ難い場合、あるいは(i)と(ii)の炭化水素溶液を放置するのみでは固体生成物が生じ難い場合には、追加量のチタン化合物(III)、好ましくはハロゲン含有チタン化合物を添加したり、他の析出化剤を添加することによつて固体生成物を形成させることができる。他の析出化剤の一例としては、ハロゲン、ハロゲン化炭化水素、ハロゲン含有ケイ素化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物、ハロゲン含有リチウム化合物、ハロゲン含有硫黄化合物、ハロゲン含有アンチモン化合物のようなハロゲン化剤を挙げる事ができる。

固体生成物は、その形成条件によつて形状や大きさなどが異ってくる。形状、粒径などがそろつた固体生成物を得るためには、急速な形成を避けるのが好ましく、例えば(i)と(ii)を互いに液状状態で接触混合して、相互反応によつて固体生成物を形成させる場合には、それらの接触によつて急速に固体生成物が生じないような十分に低い温度で両者を混合した後、昇温して徐々に固体生成物を

形成させるのがよい。この方法によれば、比較的粒径が大きく、粒度分布の狭い顆粒状又は球状の固体生成物が得やすい。

上記の如くにして得られる粒度分布良好な顆粒状又は球状の固体触媒成分を用いてスラリー重合や気相重合によつて得られる重合体は、顆粒状又は球状で粒度分布、嵩密度も大きく、流動性が良好である。なおここで顆粒状というのは拡大写真でみても、恰も微粉末が集合した如くして粒状を形成しているもので、固体触媒成分の製法によつて該粒状物として多数の凹凸があるものから真球に近いものまで得ることができる。

なお上記接触において接触温度は、例えば、約 -70°C ないし約 $+200^{\circ}\text{C}$ 程度の範囲が例示できる。接触させるべき両液状物の温度は異なつてもよい。一般には、前記したような顆粒状又は球状の好ましい形態でしかも高性能の固体触媒成分を得るには、既述のように両者の混合時にあまり高温を採用しない方法を探る方が好ましい場合が多く、例えば約 -70°C ないし約 $+50^{\circ}\text{C}$ 程度の

件で接触させて固体生成物を含む懸濁液を得る。一般には、この懸濁液に多価カルボン酸エステル及び／又は多価ヒドロキシ化合物エステルを添加し、例えば約 0°C ないし約 150°C 程度の温度で反応させる方法が採用される。電子供与体の使用量は(a)の態様におけるのと同様である。またこのようにして得られた固体生成物は、(a)の態様と同様に液状のチタン化合物、好ましくは四塩化チタンの過剰で約 20°C ないし約 150°C の温度で1回以上洗浄することができる。

本発明においては、又(a)と(b)の態様を併用することができる。

本発明においては、上記の如き固体生成物の形成に際して、多孔質の無機及び／又は有機の化合物を共存させることができ、それによつてこれら化合物表面に該固体生成物を析出させる方法を採用してもよい。この際、該多孔質化合物は予め液状態のマグネシウム化合物と予備接触をさせ、液状態のマグネシウム化合物を含有保持した形で液状のチタン化合物と接触させることもできる。

温度条件が好ましい。この場合、接触温度が低いと、固体状物の析出が認められない場合があり、そのときは昇温して、例えば好ましくは約 50°C ないし約 150°C に昇温して反応させるか又は長時間の接触によつて固体生成物を析出させるのがよい。該固体生成物は、好ましくは液状のチタン化合物あるいは液状のハロゲン化炭化水素、好ましくは四塩化チタンや1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、塩化メチル、ヘキサクロロエタンなどの過剰量で、たとえば、約 20°C ないし約 150°C の温度で1回以上洗浄するのがよい。その後、通常は炭化水素で洗浄して重合に使用できる。

この方法は操作が簡単で、しかも高性能の固体触媒成分(A)が得られるので優れた方法である。

本発明において、前記後者(b)の態様においては、以下のようにして行うことができる。

マグネシウム化合物(I)とチタン化合物(II)との炭化水素溶液を形成させた後、あるいは液状状態のマグネシウム化合物(I)と液状状態のチタン化合物(II)とを(a)の態様におけるのと同様な割合および条

これら多孔質化合物の例として、シリカ、アルミナ、ポリオレフィン及びこれ等のハロゲン含有化合物による処理物などをあげることができる。

本発明の固体チタン触媒成分(A)は、上記(a)や(b)の態様によつて得られるもの、さらに任意にチタン化合物、炭化水素等で洗浄したものであつてもよい。

以上の各態様によつて得られる固体チタン触媒成分(A)は、炭化水素でよく洗浄した後重合に供するのが好ましい。かくして得られた固体チタン触媒成分(A)の組成が、マグネシウム/チタン(原子比)が例えば約2ないし約100、好ましくは約4ないし約50、さらに好ましくは約5ないし約30、ハロゲン/チタン(原子比)が例えば約4ないし約100、好ましくは約5ないし約90、さらに好ましくは約8ないし約50、電子供与体/チタン(モル比)が例えば約0.01ないし約100、好ましくは約0.2ないし約10、さらに好ましくは約0.4ないし約6となつているものが好ましい。またすでに述べたように多くの場合、その形状は顆

粒状又はほぼ球状となつている。またその比表面積は、例えば約 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは約 100 ないし $1000\text{m}^2/\text{g}$ の値を示す。

固体チタン触媒成分(A)中のハロゲン、塩素、酸素、沃素、弗素あるいはこれら2種以上であり、とくに塩素であることが好ましい。また該(A)中に含有される電子供与体は、少なくとも多価カルボン酸エステル又は多価ヒドロキシ化合物エステルから選ばれるものを含んでおり、場合により、他に(D)群から選ばれる電子供与体などが含まれることがある。

多価カルボン酸エステル又は多価ヒドロキシ化合物エステルと、その他の電子供与体(D)の含有割合は、他の電子供与体(D)の種類によつても異なるが、前者1モルに対し、該他の電子供与体(D)が約2モル以下、好ましくは約1モル以下、とくに好ましくは0.5モル以下存在していても良好な性能を示す。

本発明においては、以上のようにして得られる固体触媒成分(A)と、周期律表第Ⅰ族ないし第Ⅲ

族金属の有機金属化合物触媒成分(B)及びケイ素化合物触媒成分(C)の組合せ触媒を用いてオレフィンの重合または共重合を行う。

周期律表第Ⅰ族ないし第Ⅲ族金属の有機金属化合物触媒成分(B)としては、(1)少なくとも分子内に1個の $\Delta\theta$ -炭素結合を有する有機アルミニウム化合物、例えば一般式



(ここで R^1 および R^2 は炭素原子、通常1ないし15個、好ましくは1ないし4個を含む炭化水素基で互いに同一でも異なつてもよい。Xはハロゲン、 m は $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であつて、しかも $m+n+p+q=3$ である)で表わされる有機アルミニウム化合物、(2)一般式



(ここで M^1 はLi、Na、Kであり、 R^1 は前記と同じ)で表わされる第Ⅰ族金属とアルミニウムとの

錯アルキル化物、(Ⅲ)一般式



(ここで R^1 および R^2 は前記と同じ。 M^2 はMg、Zn、Cdである)で表わされる第Ⅱ族金属のジアルキル化合物などを挙げることができる。

前記の(1)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のものを例示できる。一般式



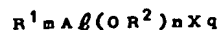
(ここで R^1 および R^2 は前記と同じ。 m は好ましくは $1.5 \leq m \leq 3$ の数である。)、一般式



(ここで R^1 は前記と同じ。Xはハロゲン、 m は好ましくは $0 < m < 3$ である。)、一般式



(ここで R^1 は前記と同じ。 m は好ましくは $2 \leq m < 3$ である。)、一般式



(ここで R^1 および R^2 は前記と同じ。Xはハロゲン、 $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq q < 3$ で、 $m+n+q=3$ である)で表わされるものなどを例示できる。

(1)に属するアルミニウム化合物において、より具体的にはトリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、トリイソブレンアルミニウムのようなトリアルケニルアルミニウム、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシドのほかに、 $\text{R}_{2.5}^1\text{Al}(\text{OR}^2)_{0.5}$ などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドのようなジアルキルアルミニウムハロゲニド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドのようなアルキルアルミニウムセスキハロゲニド、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブ

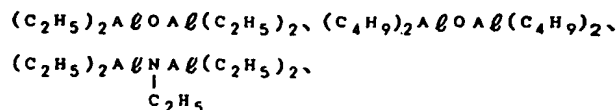
ロミドなどのようなアルキルアルミニウムジハロゲンイドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムである。

前記(2)に属する化合物としては、 $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_4$ など、また前記(3)に属する化合物として、ジエチル亜鉛、ジエチルマグネシウムなどを例示できる。またエチルマグネシウムクロリドのようなアルキルマグネシウムハライドも使用できる。また(1)に類似する化合物として酸素原子や窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物であつてもよい。

るケイ素化合物を挙げることができる。又、他の例としては OR^1 基を有するシロキサン類、カルボン酸のシリルエステルなどを挙げるができる。又、他の例として、 Si-O-C 結合を有しない化合物と O-C 結合を有する化合物を予め反応させておき、あるいは反応の場で反応させ、 Si-O-C 結合を有する化合物に変換させて用いてもよい。このような例として、例えば Si-O-C 結合を有しないハロゲン含有シラン化合物又はシリコンハイドライドと、アルコキシ基含有アルミニウム化合物、アルコキシ基含有マグネシウム化合物、その他金属アルコラート、アルコール、ギ酸エステル、エチレンオキシド等との併用を例示することができる。有機ケイ素化合物また他の金属(例えばアルミニウム、スズなど)を含有するものであつてもよい。

より具体的には、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシ

このような化合物として、例えば



などを例示できる。

これらの中では、とくにトリアルキルアルミニウムや上記した2以上のアルミニウムが結合したアルキルアルミニウムの使用が好ましい。

本発明において用いられる Si-O-C 又は Si-N-C 結合を有する有機ケイ素化合物触媒成分(C)は、例えばアルコキシシラン、アリーロキシシラン(aryloxysilane)などである。このような例として、式 $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}^1)_{4-n}$ (式中、 $0 \leq n \leq 3$ 、Rは炭化水素基、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、ハロアルキル基、アミノアルキル基など、又はハロゲン、 R^1 は炭化水素基、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシアルキル基など、但しn個のR、(4-n)個の OR^1 基は同一でも異なつていてもよい。)で表わされ

ラン、ジフェニルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 γ -クロルプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリロキシ(allyloxy)シラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシジシロキサン、フェニルジエトキシジエチルアミノシランなどを例示することができる。これらの中でとくに好ましいのは、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキ

シシラン、ビニルトリプトキシシラン、ケイ酸エチル、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルメトキシシラン等の前記式 $R_nSi(OR^1)_{4-n}$ で示されるものである。

〔C〕成分は、他の化合物と付加化合物のような形にして用いることもできる。

重合に用いるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンなどであり、これらは単独重合のみならずランダム共重合、ブロック共重合を行うことができる。共重合に際しては、共役ジエンや非共役ジエンのような多不飽和化合物を共重合成分に選ぶことができる。

重合は、液相、気相の何れの相においても行うことができる。液相重合を行う場合は、ヘキサン、ヘプタン、灯油のような不活性溶媒を反応媒体としてもよいが、オレフィンそれ自身を反応媒体とすることもできる。触媒の使用量は、反応容積1ℓ当り、〔A〕成分をチタン原子に換算して約

0.0001ないし約1.0ミリモル、〔B〕成分を〔A〕成分中のチタン原子1モルに対し、〔B〕成分中の金属原子が約1ないし約2000モル、好ましくは約5ないし約500モルとなるように、また〔C〕成分を、〔B〕成分中の金属原子1モル当り、〔C〕成分中のSi原子が約0.001ないし約10モル、好ましくは約0.01ないし約2モル、とくに好ましくは約0.05ないし約1モルとなるようにするのが好ましい。

これらの各触媒成分〔A〕〔B〕〔C〕は重合時に三者を接触させても良いし、又重合前に接触させても良い。この重合前の接触に当つては、任意の二者のみを自由に選択して接触させても良いし、又各成分の一部を二者ないしは三者接触させてもよい。又更に重合前の各成分の接触は、不活性ガス雰囲気下であつても良いし、オレフィン雰囲気下であつても良い。

オレフィンの重合温度は、好ましくは約20ないし約200℃、一層好ましくは約50ないし約180℃程度、圧力は大気圧ないし約100kg/cm²、

好ましくは約2ないし約50kg/cm²程度の加圧条件下で行うのが好ましい。重合は、回分式、半連続式、連続式の何れの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段階以上に分けて行うことも可能である。

本発明においては、とくに炭素数3以上のα-オレフィンの立体規則性重合に適用した場合に、立体規則性指数の高い重合体を高触媒効率で製造することができる。また、従来提案の同様な固体触媒成分を用いたオレフィン重合においては、多くの場合、水素の使用によつてメルトインデックスの大きい重合体を得ようとすると立体規則性が少なからず低下する傾向にあつたが、本発明を採用すれば、この傾向を低減させることも可能である。さらに高活性であることに関連して、単位固体触媒成分当りの重合体収量が、同一の立体規則性指数の重合体を得る水準において従来提案のものより優れているので、重合体中の触媒残渣、とくにハロゲン含有量を低減させることができ、触媒除去操作の省略が可能であることは勿論のこと、

成形に際し金型の発錆傾向を顕著に抑えることができる。

またスラリー重合や気相重合においては、恰も微粉末が凝集して生成した如き顆粒状重合体又はほぼ球状重合体を生成させることができ、このような顆粒状又は球状の重合体は流動性もよく、用途によつてはペレット化せずに用いることも可能である。又従来の触媒系に比べ少ない水素等の分子量調節剤にて重合体のメルトインデックスを変える事ができるばかりでなく、驚くべき事に、この水素等の分子量調節剤の添加量を増やす事により、触媒系の活性がむしろ向上する傾向を示すと言う特長をもつ。これは従来触媒系にはなかつたことであり、従来触媒系では高メルトインデックス重合体を得ようとした場合、水素等分子量調節剤添加量を増やす事により、オレフィンモノマーの分圧が低下し、その結果、重合系の活性が必然的に低下してしまつた訳であるが、本発明による触媒系ではこれ等の問題をも全く引き起こさず、むしろ活性は向上する方向となる。

又、従来触媒系では重合時間の経過に伴ない活性の低下が生じるが、本触媒系では、ほとんどそれも認められない為、例えば多段連続重合での使用において重合体製造量の大幅なアップにつながる。

又、本触媒系は高温においても非常に安定な為、例えばプロピレンの重合を90℃で行つても立体規則性の低下はあまり認められない。

次に実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例 1

〔固体Ti触媒成分〔A〕の調製〕

無水塩化マグネシウム4.76g(50mmol)、デカン25mlおよび2-エチルヘキシルアルコール23.4ml(150mmol)を130℃で2時間加熱反応を行い均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸1.11g(7.5mmol)を添加し、130℃にて更に1時間攪拌混合を行い、無水フタル酸を該均一溶液に溶解させる。この様にして得られた均一溶液を室温に冷却した後、-20℃に保持され

750mlを装入し、室温下プロピレン雰囲気にてトリエチルアルミニウム2.51mmol、フェニルトリエトキシシラン0.125mmol及び前記触媒成分〔A〕をチタン原子換算で0.015mmol装入した。水素200mlを導入した後、70℃に昇温し、2時間のプロピレン重合を行つた。重合中の圧力は7kg/cm²に保つた。

重合終了後、生成重合体を含むスラリーを濾過し、白色粉末状重合体と液相部に分離した。乾燥後の白色粉末状重合体の収量は379.2gであり、沸とうn-ヘプタンによる抽出残率は98.9%、MIは7.5、その見掛け密度は0.44g/mlであつた。又、白色粉末状重合体の粒度分布は表1に示すとおりであつた。一方、液相部の濃縮により溶媒可溶性重合体1.9gを得た。従つて活性は25,400g-PP/mmol-Tiであり、全重合体に於けるIIは98.4%であつた。

た四塩化チタン200ml(1.8mol)中に1時間に渡つて全量滴下装入する。装入終了後、この混合液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところでジイソブチルフタレート2.68ml(12.5mmol)を添加し、これより2時間同温度にて攪拌下保持する。2時間の反応終了後熱処理にて固体部を採取し、この固体部を200mlのTHC₄にて再懸濁させた後、再び110℃で2時間、加熱反応を行う。反応終了後、再び熱処理にて固体部を採取し、110℃デカン及びヘキサンにて、洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなる迄充分洗浄する。以上の製造方法にて合成された固体Ti触媒成分〔A〕はヘキサンスラリーとして保存するが、このうち一部を触媒組成を調べる目的で乾燥する。この様にして得られた固体Ti触媒成分〔A〕の組成はチタン3.1重量%、塩素56.0重量%、マグネシウム17.0wt%およびジイソブチルフタレート20.9重量%であつた。

〔重 合〕

内容積2ℓのオートクレープに精製ヘキサン

表 1

>1190 μ	>840 μ	>420 μ	>250 μ	>177 μ
0	0	4.1	95.7	0.2

>105 μ	>44 μ	44 μ >
0	0	0

実施例 2,3,4,5,6

実施例1の触媒成分〔A〕を用い、重合に用いる水素の添加量を100ml、400ml、800ml、1000ml、2000mlに変えた以外は実施例1と同様にして重合を行つた。重合結果を表2に示した。

表 2

実施例	水素の添加量 mg	M I	活 性 g-PP/mmol-Ti	白色粉末状重 合体の I I %	全重合体に おける I I %
実施例 2	100	2.7	20,000	98.9	98.4
" 1	200	7.5	25,400	98.9	98.4
" 3	400	20	30,800	98.6	98.0
" 4	800	69	32,100	98.3	97.7
" 5	1000	145	34,000	97.7	97.0
" 6	2000	280	29,600	97.4	96.6

実 施 例 7, 8

実施例 1 の触媒成分〔A〕を用い、重合温度を 80℃、90℃に変えた以外は実施例 1 と同様に
して重合を行った。重合結果を表 3 に示した。

表 3

実施例	重合温度 °C	活 性 g-PP/mmol-Ti	白色粉末状重 合体のII%	全重合体に おけるII%	嵩比重 g/ml	MI
実施例 1	70	25,400	98.9	98.4	0.44	7.5
" 7	80	25,300	99.2	98.6	0.43	10.1
" 8	90	22,600	98.7	98.1	0.41	21.3

実 施 例 9

内容積2ℓのオートクレーブにプロピレン500gを装入し、室温下、トリエチルアルミニウム0.25mmol、ジフェニルジメトキシシラン0.025mmol及び実施例1記載の触媒成分(A)をチタン原子換算で0.005mmol装入し、更に水素750mlを装入した後80°Cに昇温し、1時間のプロピレン重合を行つた。乾燥後の全重合体収量は192.3gであり、全重合体の沸とうn-ヘプタンによる抽出残率は98.6%、MIは3.2、その見掛け密度は0.48g/mlであつた。従つてこの時の活性は38,500g-PP/mmol-Tiである。

実施例10, 11, 12, 13, 14

実施例1記載の触媒成分(A)を用い、重合に用いるトリエチルアルミニウムを0.375mmol、フェニルトリエトキシシランを0.0188mmol、触媒成分(A)をチタン原子換算で0.0025mmol及び重合時間を15分、30分、1時間、2時間、3時間に変える以外は実施例9と同様にして重合を行つた。重合結果を表4に示した。

表 4

実施例	重 合 時 間	活 性 g-PP/mmol-Ti	全重合体に おけるII%	BD g/ml
実施例10	15分	10,400	97.0	0.47
11	30分	25,200	98.2	0.48
12	1時間	32,800	98.3	0.49
13	2時間	72,400	97.9	0.48
14	3時間	88,400	97.9	0.49

BD: 嵩密度

実 施 例 15

内容積2ℓのオートクレーブに精製ヘキサン750mlを装入し、室温下プロピレン雰囲気にてトリエチルアルミニウム2.51mmol、ジフェニルジメトキシシラン0.125mmol及び実施例1記載の触媒成分(A)をチタン原子換算で0.015mmol装入した。水素200mlを導入した後、70°Cに昇温し、2時間のプロピレン重合を行つた。重合中の圧力は7kg/cm²に保つた。以下実施例1記載と同様な操作により、重合体の後処理を行つた。結

果を表5に示した。

実施例 16

内容積2ℓのオートクレーブに精製ヘキサン750mlを装入し、室温プロピレン雰囲気下でトリエチルアルミニウム2.51mmol、フェニルトリメトキシシラン0.225mmol及び実施例1記の触媒成分〔A〕をチタン原子換算で0.015mmol装入した。水素200mlを導入した後、70℃に昇温し2時間のプロピレン重合を行つた。重合中の圧力は7kg/cm²に保つた。以下実施例1記載と同様な操作により、重合体の後処理を行つた。結果を表5に示した。

実施例 17

内容積2ℓのオートクレーブに精製ヘキサン750mlを装入し、室温プロピレン雰囲気下でトリエチルアルミニウム2.51mmol、ビニルトリメトキシシラン0.30mmol及び実施例1記載の触媒成分〔A〕をチタン原子換算で0.015mmol装入した。

750mlを装入し、室温プロピレン雰囲気下でトリエチルアルミニウム2.51mmol、テトラエトキシシラン0.30mmol及び実施例1記載の触媒成分〔A〕をチタン原子換算で0.015mmol装入した。水素200mlを導入した後、70℃に昇温し、4時間のプロピレン重合を行つた。重合中の圧力は7kg/cm²に保つた。以下実施例1記載と同様な操作により、重合体の後処理を行つた。結果を表5に示した。

実施例 20

内容積2ℓのオートクレーブに精製ヘキサン750mlを装入し、室温プロピレン雰囲気下でトリエチルアルミニウム2.51mmol、エチルトリエトキシシラン0.225mmol及び実施例1記載の触媒成分〔A〕をチタン原子換算で0.015mmol装入した。水素200mlを導入した後、70℃に昇温し、4時間のプロピレン重合を行つた。重合中の圧力は7kg/cm²に保つた。以下実施例1記載と触媒な操作により、重合体の後処理を行つた。結果を

水素200mlを導入した後、70℃に昇温し、4時間のプロピレン重合を行つた。重合中の圧力は7kg/cm²に保つた。以下実施例1記載と同様な操作により、重合体の後処理を行つた。結果を表5に示した。

実施例 18

内容積2ℓのオートクレーブに精製ヘキサン750mlを装入し、室温プロピレン雰囲気下でトリエチルアルミニウム2.51mmol、メチルトリメトキシシラン0.45mmol及び実施例1記載の触媒成分〔A〕をチタン原子換算で0.015mmol装入した。水素200mlを導入した後、70℃に昇温し、2時間のプロピレン重合を行つた。重合中の圧力は7kg/cm²に保つた。以下実施例1記載と同様な操作により、重合体の後処理を行つた。結果を表5に示した。

実施例 19

内容積2ℓのオートクレーブに精製ヘキサン

表5に示した。

実施例 21

内容積2ℓのオートクレーブに精製ヘキサン750mlを装入し、室温プロピレン雰囲気下でトリエチルアルミニウム2.51mmol、ビニルトリエトキシシラン0.225mmol及び実施例1記載の触媒成分〔A〕をチタン原子換算で0.015mmol装入した。水素200mlを導入した後、70℃に昇温し、4時間のプロピレン重合を行つた。重合中の圧力は7kg/cm²に保つた。以下実施例1記載と同様な操作により、重合体の後処理を行つた。結果を表5に示した。

実施例 22

内容積2ℓのオートクレーブに精製ヘキサン750mlを装入し、室温プロピレン雰囲気下でトリエチルアルミニウム2.51mmol、メチルフェニルジメトキシシラン0.225mmol及び実施例1記載の触媒成分〔A〕をチタン原子換算で0.015mmol装

入した。水素200mlを導入した後、70℃に昇温し2時間のプロピレン重合を行った。重合中の圧力は7kg/cm²に保った。以下実施例1記載と同様な操作により、重合体後処理を行った。結果を表5に示した。

実施例 23

内容積2ℓのオートクレーブに精製ヘキサン750mlを装入し、室温プロピレン雰囲気下でトリエチルアルミニウム1.8mmol、モノクロルジエチルアルミニウム0.45mmol、フェニルトリエトキシシラン0.12mmol及び実施例1記載の触媒成分〔A〕をチタン原子換算で0.015mmol装入した。水素200mlを導入した後、70℃に昇温し、2時間のプロピレン重合を行った。重合中の圧力は7kg/cm²に保った。以下実施例1記載と同様な操作により、重合体の後処理を行った。結果を表5に示した。

表 5

実施例	有機 Si 化合物〔C〕	活 性 g-PP/mmol-Ti	全重合体に 於けるII%	MI	嵩比重
15	ジフェニルジメトキシシラン	31,600	98.9	6.3	0.45
16	フェニルトリメトキシシラン	23,700	98.6	5.2	0.45
17	ビニルトリメトキシシラン	19,200	97.6	25.0	0.44
18	メチルトリメトキシシラン	23,300	96.9	11.4	0.44
19	テトラエトキシシラン	22,300	96.8	58.0	0.43
20	エチルトリエトキシシラン	22,200	98.0	24.0	0.44
21	ビニルトリエトキシシラン	18,700	98.0	27.0	0.43
22	メチル・フェニルジメトキシシラン	29,700	98.6	4.2	0.45
23	フェニルトリエトキシシラン	23,100	97.6	7.6	0.44

実施例 24

〔固体T1触媒成分(A)の調製〕

無水塩化マグネシウム 4.76g (50mmol)、デカン 25ml および 2-エチルヘキシルアルコール 23.4ml (150mmol) を 130℃ で 2 時間加熱反応を行い均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸 1.11g (7.5mmol) を添加し、130℃ にて更に 1 時間攪拌混合を行い無水フタル酸を該均一溶液に溶解させる。この様にして得られた均一溶液を室温に冷却した後、-20℃ に保持された四塩化チタン 200ml (1.8mol) 中に 1 時間に渡つて全量滴下装入する。装入終了後、この混合液の温度を 4 時間かけて 110℃ に昇温し、110℃ に達したところでジノルマルブチルフタレート 3.5g (12.5mmol) を添加し、これより 2 時間同温度に保持する。2 時間の反応終了後、反応物より熱浴過にて固体部を採取し、この固体部を 200ml の TiCl_4 にて再懸濁させた後、再び 120℃ で 2 時間、加熱反応を行う。反応終了後、再び熱浴過にて固体部を採取し、120℃ デカン及びヘキサンに

化チタン 200ml (1.8mol) 中に 1 時間に渡つて全量滴下装入する。装入終了後、この混合液の温度を 4 時間かけて 110℃ に昇温し、110℃ に達したところでジエチルフタレート 2.6ml (13.0mmol) を添加し、これより 2 時間同温度に保持する。2 時間の反応終了後、反応物より熱浴過にて固体部を採取し、この固体部を 200ml の TiCl_4 にて再懸濁させた後、再び 120℃ で 2 時間加熱反応を行う。反応終了後、再び熱浴過にて固体部を採取し 120℃ デカン及びヘキサンにて洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなる迄精製ヘキサンで充分洗浄する。以上の製造方法にて合成された固体 T1 触媒成分 (A) はヘキサンスラリーとして保存するが、このうち一部を触媒組成を調べる目的で乾燥を行う。この様にして得られた固体 T1 触媒成分 (A) の含有量は 4.0 wt% であった。

上記固体 T1 触媒成分 (A) を使用して実施例 1 に記載の操作によりプロピレン重合を行つた。重合を表 6 に示した。

て、洗浄中の遊離のチタン化合物が検出されなくなる迄精製ヘキサンで充分洗浄する。以上の製造方法にて合成された固体 T1 触媒成分 (A) はヘキサンスラリーとして保存するが、このうち一部を触媒組成を調べる目的で乾燥を行う。この様にして得られた固体 T1 触媒成分 (A) のチタン含有量は 2.1 重量% であった。上記固体 T1 触媒成分 (A) を使用して、実施例 1 に記載の操作によりプロピレン重合を行つた。重合結果を表 6 に示した。

実施例 25

〔固体T1触媒成分(A)の調製〕

無水塩化マグネシウム 4.76g (50mmol)、デカン 25ml および 2-エチルヘキシルアルコール 23.4ml (150mmol) を 130℃ で 2 時間加熱反応を行い均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸 1.11g (7.5mmol) を添加し、130℃ にて更に 1 時間攪拌混合を行い、無水フタル酸を該均一溶液に溶解させる。この様にして得られた均一溶液を室温に冷却した後、-20℃ に保持された四塩

実施例 26

〔固体T1触媒成分(A)の調製〕

無水塩化マグネシウム 4.76g (50mmol)、デカン 25ml および 2-エチルヘキシルアルコール 23.4ml (150mmol) を、130℃ で 2 時間加熱反応を行い均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸 1.11g (7.5mmol) を添加し、130℃ にて更に 1 時間攪拌混合を行い無水フタル酸を該均一溶液に溶解させる。この様にして得られた均一溶液を室温に冷却した後、-20℃ に保持された四塩化チタン 200ml (1.8mol) 中に 1 時間に渡つて全量滴下装入する。装入終了後、この混合液の温度を 4 時間かけて 110℃ に昇温し、110℃ に達したところでジイソプロピルフタレート 2.9ml (12.5mmol) を添加し、これより 2 時間同温度に保持する。2 時間の反応終了後、反応物より熱浴過にて固体部を採取し、この固体部を 200ml の TiCl_4 にて再懸濁させた後、再び 120℃ で 2 時間加熱反応を行う。反応終了後、再び熱浴過にて固体部を採取し、120℃ デカン及びヘキサンにて

洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなる迄精製ヘキサンで充分洗浄する。以上の製造方法にて合成された固体Ti触媒成分(A)はヘキサンスラリーとして保存するが、このうち一部を触媒組成を調べる目的で乾燥を行う。この様にして得られた固体Ti触媒成分(A)のTi含有量は2.9wt%であつた。

上記固体Ti触媒成分(A)を使用して実施例1に記載の操作によりプロピレン重合を行つた。重合結果を表6に示した。

実施例 27

(固体Ti触媒成分(A)の調製)

無水塩化マグネシウム4.76g(50mmol)、デカン25mlおよび2-エチルヘキシルアルコール23.4ml(150mmol)を、130℃で2時間加熱反応を行い均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸1.11g(7.5mmol)を添加し、130℃にて更に1時間攪拌混合を行い無水フタル酸を該均一溶液に溶解させる。この様にして得られた均一溶

15に記載の操作によりプロピレン重合を行つた。重合結果は、活性16,300g-PP/mmole-Tiであり、全重合体に於けるIIは96.3%、その見掛密度は0.42g/mlであつた。

又、該固体触媒成分を前もつてトリエチルアルミニウム及びジフェニルジメトキシシランと接触させた後実施例15に記載の操作よりプロピレン重合を行つた。該^{後触媒}触媒条件を次に示す。

N₂置換を施した400mlフラスコ中に精製ヘキサン200ml、トリエチルアルミニウム30mmol、ジフェニルジメトキシシラン6mmol及び該固体触媒成分をTi原子換算で3mmol装入した後、プロピレンを1時間6.4l/Hrの流速で該反応器内に導入した。尚この間の温度は25℃以下に保持した。1時間経過後プロピレンの導入を止め系内をN₂で十分に置換した。更に全反応液をフィルター上に移し、固体部のみを採取した後、該固体部を精製ヘキサンにリスラリーし重合に使用した。重合結果を表6に示す。

液を室温に冷却した後、-20℃に保持された四塩化チタン200ml(1.8mmol)中に1時間に渡つて全量滴下装入する。装入終了後、この混合液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところでジエチルブチルマロネート2.9ml(12.5mmol)を添加し、これより2時間同温度に保持する。2時間の反応終了後、反応物より熱浴過にて固体部を採取し、この固体部を200mlのTiCl₄にて再懸濁させた後、再び120℃で2時間加熱反応を行う。反応終了後、再び熱浴過にて固体部を採取し、120℃デカン及びヘキサンにて洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなる迄精製ヘキサンで充分洗浄する。以上の製造方法にて合成された固体Ti触媒成分(A)はヘキサンスラリーとして保存するが、このうち一部を触媒組成を調べる目的で乾燥を行う。この様にして得られた固体Ti触媒成分(A)のTi含有量は3.6wt%であつた。

(重合)

前記固体Ti触媒成分(A)を使用して実施例

表 6

実施例	(Ⅲ) エステル	活 性	全重合体に おけるⅠⅠ%	M I	嵩比重
		g-PP/mmol-Ti			
24	ジノルマルブチルフタレート	23,000	97.6	2.9	0.42
25	ジエチルフタレート	18,300	97.5	11.1	0.44
26	ジイソプロピルフタレート	20,100	97.3	9.2	0.44
27	ジエチルブチルマロネート	23,300	97.3	3.4	0.46

実 施 例 28

(触媒成分(A)の調製)

エチルブチルマグネシウム 50 mmol を含むデカン溶液 150 ml と、2-エチルヘキサノール 17.0 ml とを 80℃、2 時間の加熱反応を行い均一溶液とした後、この溶液に無水フタル酸 1.11 g (7.5 mmol) を加え十分な均一溶液とした後、これを -20℃に保持した 200 ml の四塩化チタン中に攪拌下 1 時間に渡り滴下した。以下実施例 1 と同様な操作により触媒成分(A)を合成した。

(重 合)

実施例 15 記載の方法にてプロピレン重合を行った。重合結果を表 7 に示した。

実 施 例 29

(触媒成分(A)の調製)

無水塩化マグネシウム 4.76 g (50 mmol)、デカン 25 ml、テトラブトキシチタン 3.4 ml (10 mmol) 及び 2-エチルヘキシルアルコール 17.9 ml (115 mmol) を 130℃で 2 時間加熱反応を行

い均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸 1.11 g (7.5 mmol) を添加し、130℃にて更に 1 時間攪拌混合を行い、無水フタル酸を該均一溶液に溶解させる。この様にして得られた均一溶液を室温に冷却した後、-20℃に保持された四塩化チタン 200 ml (1.8 mol) 中に 1 時間に渡り全量滴下装入する。以下実施例 1 と同様な方法によつて固体 Ti 触媒成分(A)を合成した。

(重 合)

実施例 15 記載の方法にてプロピレン重合を行った。重合結果を表 7 に示した。

表 7

実施例	活 性	全重合体に 於けるⅠⅠ%	M I	嵩比重
	g-PP/mmol-Ti			
28	23,200	97.6	8.1	0.43
29	24,300	98.1	3.5	0.43

実施例 30

〔固体Ti触媒成分〔A〕の調製〕

実施例1に記載の無水フタル酸 1.11 g
(7.5 mmol)を安息香酸エチル 1.43 ml
(10 mmol)に変えた以外全て実施例1に記載の
操作により、固体触媒成分〔A〕を合成した。該触
媒成分〔A〕のTi含有率は2.4 wt%であつた。

〔重合〕

該固体触媒成分〔A〕を用い実施例1と同様な
操作によりプロピレン重合を行つた。結果を表8
に示す。

実施例 31

実施例1に記載の無水フタル酸 1.11 g
(7.5 mmol)を塩化ベンゾイル 1.80 ml
(15.6 mmol)に変えて触媒調製時に安息香酸2
-エチルヘキシルを形成させた以外全て実施例1
に記載の操作により固体触媒成分〔A〕を合成し
た。該触媒成分〔A〕のTi含有率は3.1 wt%で
あつた。

(7.5 mmol)をプロピオン酸 1.12 ml (15 mmol)
に変えた以外は全て実施例1に記載の操作により
固体触媒成分〔A〕を合成した。該固体触媒成分
〔A〕のTi含有率は3.1 wt%であつた。

〔重合〕

該固体触媒成分〔A〕を用い実施例15と同様
な操作によりプロピレン重合を行つた。結果を表
8に示す。

実施例 34

〔固体Ti触媒成分〔A〕の調製〕

実施例1に記載の無水フタル酸 1.11 g
(7.5 mmol)をジフェニルケトン 1.46 ml (7.5
mmol)に変えた以外は全て実施例1に記載の操作
により固体触媒成分〔A〕を合成した。該固体触媒
成分〔A〕のTi含有率は2.5 wt%であつた。

〔重合〕

該固体触媒成分〔A〕を用い実施例15と同様
な操作によりプロピレン重合を行つた。結果を表

〔重合〕

該固体触媒成分〔A〕を用い実施例1と同様な
操作によりプロピレン重合を行つた。結果を表8
に示す。

実施例 32

〔固体Ti触媒成分〔A〕の調製〕

実施例1に記載の無水フタル酸 1.11 g
(7.5 mmol)を酢酸メチル 1.47 ml (15 mmol)に
変えた以外は全て実施例1に記載の操作により固
体触媒成分〔A〕を合成した。該固体触媒成分〔A〕
のTi含有率は4.7 wt%であつた。

〔重合〕

該固体触媒成分〔A〕を用い実施例15と同様
な操作によりプロピレン重合を行つた。結果を表
8に示す。

実施例 33

〔固体Ti触媒成分〔A〕の調製〕

実施例1に記載の無水フタル酸 1.11 g
8に示す。

実施例 35

〔固体Ti触媒成分〔A〕の調製〕

実施例1に記載の無水フタル酸 1.11 g
(7.5 mmol)をジエチルカーボネート 1.82 ml
(15 mmol)に変えた以外は全て実施例1に記載
の操作により固体触媒成分〔A〕を合成した。該固
体触媒成分〔A〕のTi含有率は4.3 wt%であつた。

〔重合〕

該固体触媒成分〔A〕を用い実施例15と同様
な操作によりプロピレン重合を行つた。結果を表
8に示す。

実施例 36

〔固体Ti触媒成分〔A〕の調製〕

実施例1に記載の無水フタル酸 1.11 g
(7.5 mmol)をテトラメチルシリケート 0.88 ml
(7.5 mmol)に変えた以外は全て実施例1に記載
の操作により固体触媒成分〔A〕を合成した。該固

体触媒成分(A)のTi含有率は5.1wt%であつた。

〔重 合〕

該固体触媒成分(A)を用い実施例15と同様な操作によりプロピレン重合を行つた。結果を表8に示す。

実施例 37

〔固体Ti触媒成分(A)の調製〕

実施例1に記載の無水フタル酸 1.11g

(7.5mmol)をn-ブチルセロソルブ0.99ml

(7.5mmol)に変えた以外は全て実施例1に記載の操作により固体触媒成分(A)を合成した。該固体触媒成分(A)のTi含有率は5.5wt%であつた。

〔重 合〕

該固体触媒成分(A)を用い実施例15と同様な操作によりプロピレン重合を行つた。結果を表8に示す。

実施例 38

1.12gの無水フタル酸 1.11g
~~実施例29に記載の安息香酸 1.43g~~

^{7.5}
~~(7.5mmol)~~を2エチルヘキシルベンゾート4.86
 ml(20mmol)に変えた以外は全て実施例29に
 記載の操作により固体触媒成分(A)を合成した。
 該触媒成分(A)のTi含有率は3.1wt%であつた。
 該固体触媒成分(A)を用い実施例15と同様な操
 作によりプロピレン重合を行つた。結果を表8に
 示す。

表 8

実施例	活 性 g-PP/mmol-Ti	II %	MI	嵩比重	粒 度 分 布 wt%							
					>1190 μ	>840 μ	>420 μ	>250 μ	>177 μ	>105 μ	>44 μ	44 μ >
30	23,200	97.6	8.1	0.43	0	0	0	4.7	56.8	38.2	0.3	0
31	25,400	97.4	4.1	0.40	0	0	0	5.0	79.4	15.2	0.4	0
32	17,700	97.8	2.4	0.35	0	0	0.4	94.8	3.8	1.0	0	0
33	25,100	97.3	3.1	0.43	0	0	0	0.3	4.4	59.7	35.6	0
34	31,100	97.3	3.2	0.37	0	0	0	10.2	48.1	41.3	0.4	0
35	16,300	98.1	1.9	0.37	0	0.2	0.8	8.9	81.3	8.6	0.2	0
36	8,400	95.7	6.8	0.44	0	0	0	0.6	2.8	56.4	40.2	0
37	17,100	96.6	1.5	0.36	0	0	0.3	5.1	52.4	40.9	1.3	0
38	22,400	97.7	5.5	0.41	0	0.3	50.9	48.5	0.3	0	0	0

実施例 39

内容積 2 ℓ のオートクレーブに精製ヘキサン 750 ml を装入し、室温下プロピレン雰囲気下にてトリエチルアルミニウム 2.51 mmol、フェニルトリエトキシシラン 0.15 mmol 及び実施例 1 記載触媒成分 (A) をチタン原子換算で 0.015 mmol 装入した。水素 100 ml を導入した後 60℃ に昇温し、重合系の温度が 60℃ に到達したところでエチレンを 8.1 mol% を含むプロピレン-エチレン混合ガスを供給し重合圧力を $2 \text{ kg/cm}^2 \text{g}$ に 2 時間保った。重合終了後、生成重合体を含むスラリーを濾過し白色粉末状重合体と液相部に分離した。乾燥後の白色粉末状重合体の収量は 273.2 g であり、MI は 6.9、その見掛密度は 0.37 g/ml であった。又白色粉末状重合体中には 5.0 mol% の孤立エチレンが存在している事を IR スペクトル測定により確認し、更に DSC により、この重合体の T_m が 135°C である事を確認した。一方液相部の濃縮により溶媒可溶性重合体 14.8 g を得た。従って活性は $19,200 \text{ g-PP/mmole-Ti}$ であり、収率は 94.9

％であった。

出願人 三井石油化学工業株式会社

代理人 小田島 平 吉 (外 1 名)

